

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Juni 2005 (16.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/054326 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/63**,
18/48, 18/66, 18/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013472

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. November 2004 (27.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 56 612.0 1. Dezember 2003 (01.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MALZ, Hauke**

[DE/DE]; Gagelstr. 36, 49356 Diepholz (DE). **BERGER, Elke** [DE/DE]; Geschwister-Scholl-Str. 4, 01968 Senftenberg (DE). **ZASCHKE, Bernd** [DE/DE]; Am Hang 19, 01561 Schönfeld (DE). **SEIBELT, Sylvia** [DE/DE]; Karl-Nolte-Str. 6, 49179 Ostercappeln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

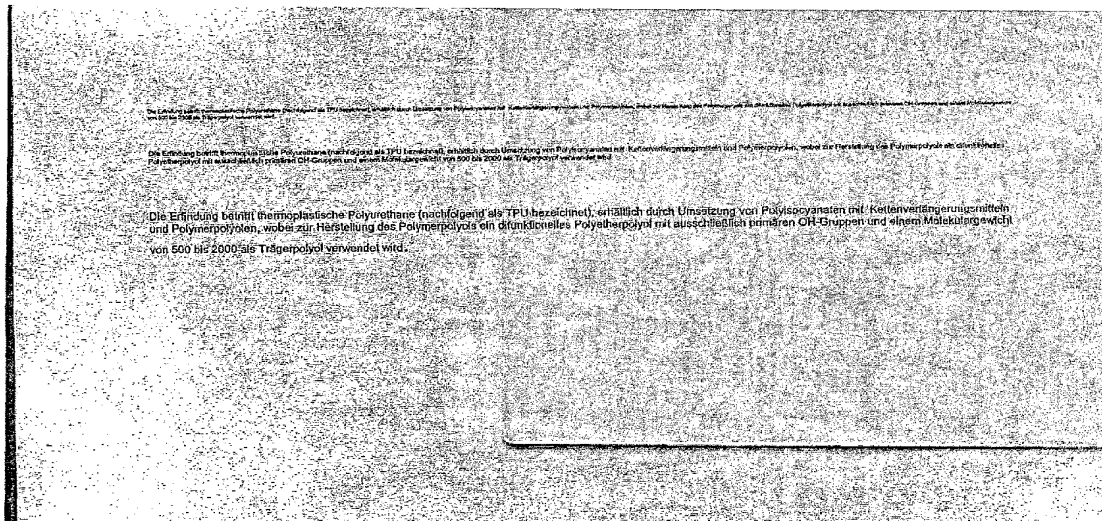
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYURETHANE CONTAINING POLYMER POLYOLS

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHES POLYURETHAN ENTHALTEND POLYMERPOLYOLE



(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic polyurethanes that can be obtained by reacting polyisocyanates with chain-lengthening agents and with polymer polyols, whereby for producing the polymer polyol, a difunctional polyether polyol having only primary OH groups and a molecular weight from 500 to 2000 is used as a supporting polyol.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft thermoplastische Polyurethane, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Kettenverlängerungsmitteln und Polymerpolyolen, wobei zur Herstellung des Polymerpolyols ein difunktionelles Polyetherpolyol mit ausschließlich primären OH-Gruppen und einem Molekulargewicht von 500 bis 2000 als Trägerpolyol verwendet wird.



WO 2005/054326 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Thermoplastisches Polyurethan enthaltend Polymerpolyole

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Polyurethane (nachfolgend als TPU bezeichnet), erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Kettenverlängerungsmitteln und Polymerpolyolen, wobei zur Herstellung des Polymerpolyols ein difunktionelles Polyetherpolyol mit ausschließlich primären OH-Gruppen und einem Molekulargewicht von 500 bis 2000 als Trägerpolyol verwendet wird.
- 10 Polymerpolyole sind aus dem Stand der Technik bekannt. DE-A-27 28 284 beschreibt eine Polymerpolyolpräparat, welches äußerst stabil und filtrierbar ist und ohne Alkylmercaptan als Kettenübertragungsmittel (Moderator) hergestellt werden kann.
- 15 Weiterhin ist es aus DE-A-27 08 267 und DE-A-27 08 268 bekannt, Polyurethan-Elastomere zur Verbesserung der Trenn- und Ausformeigenschaften mit einem "bepropften" Polyol auf Basis von Poly(oxypropylen)-poly(oxyethylen)glykol herzustellen.
- 20 Thermoplastische Kunststoffe sind in der Technik weit verbreitet und finden sich in der Form von Platten, Folien, Formkörpern, Flaschen, Ummantelungen Verpackungen und dergleichen. Thermoplastische Polyurethane gehören zur Gruppe der segregierten Blockcopolymere, d.h. sie bestehen aus zwei miteinander verbundenen Polymerblöcken, oder Phasen, der sogenannten Hartphase und der Weichphase. TPU werden
- 25 im allgemeinen hergestellt aus einem Isocyanat, einem Kettenverlängerungsmittel und einem bevorzugt difunktionellen Polyol. Die Mengen an Polyol und Kettenverlängerungsmittel auf der einen Seite und Isocyanat auf der anderen Seite werden üblicherweise so eingestellt, dass das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Hydroxygruppen annähernd 1 ist. Das Verhältnis von Isocyanatgruppe und Hydroxygruppe wird auch
- 30 Kennzahl genannt. Eine Kennzahl > 1000 beschreibt hierbei einen Isocyanatüberschuss, eine Kennzahl < 1000 einen Hydroxygruppenüberschuss. Kettenverlängerungsmittel und Isocyanat bilden bei einem TPU im allgemeinen die Hartphase, Polyol und Isocyanat die Weichphase.
- 35 TPU besitzen viele chemische und mechanische Eigenschaften, die sie zum geeigneten Material für die oben genannten Anwendungen machen. So sind TPU sehr flexibel, besitzen eine hohe Reißfestigkeit, hohe Zugfestigkeit, gute Weiterreißfestigkeit, geringen Abrieb, gute Kälteflexibilität, gute Chemikalienbeständigkeit und gute Hydrolysebeständigkeit. Durch gezielten Einsatz der Ausgangskomponenten können
- 40 diese Eigenschaften zudem noch für eine bestimmte gewünschte Anwendung optimiert werden, dadurch sind TPU in einem Bereich von 80 Shore A bis 74 Shore D erhältlich. Wird allerdings die Shorehärte angehoben, steigt gleichzeitig die Glasstemperatur der

Weichphase an. Damit nimmt aber die Kälteflexibilität ab, was in einer ganzen Reihe von Anwendungen unerwünscht ist.

Bei weichen TPU hingegen neigt das Material zum blocken, d.h. Granulate können
5 miteinander verkleben, oder aber Folien und Kabel, die aufgewickelt sind, können nur
sehr schwer wieder abgewickelt werden. Um das Verkleben zu vermindern werden
heute sogenannte Mattierungskonzentrate zu einer Probe gegeben. Mattierungskon-
zentrate sind z.B. Mischungen von TPU mit einem weiteren Kunststoff, z.B. Polystyrol.
Dies führt dann aber dazu, dass die TPU-Folie nicht mehr transparent ist, was für viele
10 Anwendungen von Bedeutung ist. Zudem muss das Konzentrat vor der Verarbeitung
mit dem TPU vermischt werden, was einen weiteren Arbeitsgang darstellt. Dies ist aber
oft fertigungstechnisch nicht möglich. Häufig neigen Folien, bei denen dem TPU ein
weiterer Kunststoff z.B. über ein Mattierungskonzentrat beigemischt wurde zum Weiß-
bruch. Weißbruch bedeutet, dass die Folie an einer Knickstelle eine irreversible weiße
15 Linie aufweist. Die Vermeidung dieser sichtbaren Schädigung ist aber ein entscheiden-
des Qualitätskriterium.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein TPU herzustellen, dass unter
Erhalt der typischen TPU-Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Reißdehnung, Abrieb und
20 Weiterreißfestigkeit zusätzlich eine verbesserte Kälteflexibilität besitzt, nicht blockt,
dabei aber möglichst transparent ist.

Die Aufgabe konnte durch ein thermoplastisches Polyurethan gelöst werden, welches
durch Umsetzung von Isocyanat mit einem speziellen Polymer-Polyol erhältlich ist.

25 Gegenstand der Erfindung ist somit ein thermoplastisches Polyurethan, erhältlich durch
Umsetzung von

- a) Isocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten, mit
- b) Kettenverlängerungsmitteln und
- 30 c) Polymerpolyolen, wobei zur Herstellung des Polymerpolyols ein difunktionelles
Polyetherpolyol mit ausschließlich primären OH-Gruppen und einem Molekular-
gewicht von 500 bis 2000 als Trägerpolyol verwendet wird, und
- d) gegebenenfalls Polyolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000 g/mol
und einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3.

35 Thermoplastische Polyurethane sind Polyurethane, die, wenn es in dem für den Werk-
stoff für Verarbeitung und Anwendung typischen Temperaturbereich wiederholt er-
wärmt und abgekühlt wird, thermoplastisch bleiben. Unter thermoplastisch wird hierbei
die Eigenschaft des Polyurethans verstanden, in einem für das Polyurethan typischen
40 Temperaturbereich zwischen 150°C und 300°C wiederholt in der Wärme zu erweichen
und beim Abkühlen zu erhärten und im erweichten Zustand wiederholt durch Fließen

als Formteil, Extrudat oder Umformteil zu Halbzeug oder Gegenständen formbar zu sein.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane sind bevorzugt kontakttransparent. Kontakttransparent bedeutet in diesem Zusammenhang, dass eine Schrift der Buchstabengröße 3 (Letter Type Arial) in der Farbe Schwarz durch eine TPU-Platte von mehr als 2 mm Dicke, bevorzugt mehr als 4 mm Dicke, insbesondere bevorzugt mehr als 8 mm Dicke hindurch gut gelesen werden kann, wenn die Platte direkt auf der Schrift liegt. Man spricht hier auch von Kontakttransparenz.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen TPUs können als organische Isocyanate (a) allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylen-diisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat oder Gemische daraus. Bevorzugt eingesetzt werden 4,4'-MDI und HDI, insbesondere 4,4'-MDI.

Als Kettenverlängerungsmittel (b) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 399 g/mol, bevorzugt 60 bis 350 g/mol verwendet werden. Die Kettenverlängerungsmittel sind bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen. Beispiele hierfür sind Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaaalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerungsmittel eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt wird Butandiol 1,4 eingesetzt.

Bei der für die Herstellung der erfindungsgemäßen TPUs notwendigen Komponente (c) handelt es sich um Polymerpolyole, die auch häufig als Graft-Polyole bezeichnet werden. Im allgemeinen sind Polymerpolyole bekannt und kommerziell erhältlich.

Polymerpolyole werden durch radikalische Polymerisation der Monomere, vorzugsweise Acrylnitril, Styrol sowie gegebenenfalls weiterer Monomere, eines Makromers, eines Moderators unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxid-

verbindungen, in einem Polyetherol beziehungsweise Polyesterol, häufig als Trägerpolyol bezeichnet, als kontinuierliche Phase hergestellt. Beispielhaft für die Herstellung von Polymerpolyolen sind hier die Patentschriften US 4568705, US 5830944, EP 163188, EP 365986, EP 439755, EP 664306, EP 622384, EP 894812 und
5 WO 00/59971 zu nennen.

Üblicherweise ist das eine in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z.B. im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90 vorzugsweise 70:30 bis 30:70.

10

Als Trägerpolyole kommen Verbindungen mit mindestens einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000g/mol, zur Anwendung.

15 Makromere, auch als Stabilisatoren bezeichnet, sind lineare oder verzweigte Polyetherole mit Molekulargewichten ≥ 1000 g/mol, die mindestens eine endständige, reaktionsfähige olefinische ungesättigte Gruppe enthalten. Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann über Reaktion mit Carbonsäure-Anhydriden, wie Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Acrylat- und Methacrylat-derivaten sowie Isocyanat-Derivaten, wie 3-Iso-
20 propenyl-1,1-dimethylbenzyl-Isocyanat, Isocyanato-ethylmethacrylat, an ein bereits bestehendes Polyol eingefügt werden. Ein weiterer Weg ist die Herstellung eines Polyols durch Alkoxydation von Propylenoxid und Ethylenoxid unter Verwendung von Startmolekülen mit Hydroxylgruppen und einer ethylenischen Ungesättigtheit. Beispiele für solche Makromere sind in den Patenten US 4390645, US 5364906, EP 0461800,
25 US 4997857, US 5358984, US 5990232, WO 01/04178 und US 6013731 beschrieben.

Während der radikalischen Polymerisation werden die Makromere mit in die Copolymerkette eingebaut. Dadurch bilden sich Blockcopolymere mit einem Polyether- und einem Poly-Acrylnitril-Styrol-Block, welche in der Grenzfläche von kontinuierlicher
30 Phase und dispergierter Phase als Phasenvermittler wirken und das Agglomerieren der Polymerpolyolpartikel unterdrücken. Der Anteil der Makromere beträgt üblicherweise 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polymerpolyols eingesetzten Monomere.

35 Zur Herstellung von Polymerpolyolen werden üblicherweise Moderatoren, auch als Kettenüberträger bezeichnet, eingesetzt. Die Moderatoren verringern durch Kettenübertragung des wachsenden Radikals das Molekulargewicht der sich bildenden Copolymere, wodurch die Vernetzung zwischen den Polymermolekülen verringert wird, was die Viskosität und die Dispersionsstabilität sowie die Filtrierbarkeit der Polymerpolyole beeinflusst. Der Anteil der Moderatoren beträgt üblicherweise 0,5 bis
40 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polymerpolyols eingesetzten Monomere. Moderatoren, die üblicherweise zur Herstellung von Polymer-

polyolen eingesetzt werden, sind Alkohole, wie 1-Butanol, 2-Butanol, Isopropanol, Ethanol, Methanol, Cyclohexan, Toluene, Mercaptane, wie Ethanthiol, 1-Heptanthiol, 2-Octanethiol, 1-Dodecanthiol, Thiophenol, 2-Ethylhexylthioglycolate, Methylthioglycolate, Cyclohexylmercaptan sowie Enoletherverbindungen, Morpholine und

5 α -(Benzoyloxy)styren.

Bevorzugt wird Alkylmercaptan verwendet.

Zur Initiierung der radikalischen Polymersisation werden üblicherweise Peroxid- oder Azo-Verbindungen, wie Dibenzoyl-peroxide, Lauroylperoxide, t-Amylperoxy-2-ethyl-
10 hexanoate, Di-t-butylperoxide, Diisopropyl peroxide carbonate, t-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-Butylperpivalate, t-Butylperneo-decanoate, t-Butylperbenzoate, t-Butylpercrotonate, t-Butyl perisobutyrate, t-Butylperoxy-1-methylpropanoate, t-Butylperoxy-2-ethylpentanoate, t-Butylperoxyoctanoate und Di-t-butylperphthalate, 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitrile), 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN), Dimethyl-2,2'-azobisiso-
15 butyrate, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile) (AMBN), 1,1'-Azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), eingesetzt. Der Anteil der Initiatoren beträgt üblicherweise 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polymerpolyols eingesetzten Monomere.

20 Die radikalische Polymerisation zur Herstellung von Polymerpolyolen wird aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit der Monomere sowie der Halbwertszeit der Initiatoren üblicherweise bei Temperaturen von 70 bis 150°C und einem Druck bis zu 20 bar durchgeführt. Bevorzugte Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Polymerpolyolen sind Temperaturen von 80 bis 140°C bei einem Druck von Atmosphärendruck bis
25 15 bar.

Polymerpolyole werden in kontinuierlichen Verfahren, unter Einsatz von Rührkesseln mit kontinuierlichem Zu- und Ablauf, Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren und Loopreaktoren mit kontinuierlichem Zu- und Ablauf, oder in diskontinuierlichen Verfahren,
30 mittels eines Batch Reaktors oder eines Semi-Batch Reaktors, hergestellt.

Die Polymerpolyole können allein oder auch im Gemisch mit einer Komponente (d), enthaltend Polyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 3000 g/mol, bevorzugt 500 bis 1500 g/mol und einer mittleren Funktionalität von
35 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 verwendet werden.

Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass zur Herstellung des Polymerpolyols (c) ein difunktionelles Polyetherpolyol mit ausschließlich primären OH-Gruppen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 2000 g/mol, bevor-
40 zugt 750 bis 1500 g/mol, besonders bevorzugt 800 bis 1200 g/mol, als Trägerpolyol verwendet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung des Polymerpolyols (c) Polytetrahydrofuran (PTHF), üblicherweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 2000 g/mol, bevorzugt 750 bis 1500 g/mol, besonders bevorzugt 800 bis 1200 g/mol, insbesondere von etwa 1000 g/mol als Trägerpolyol eingesetzt.

5

Geeignete olefinische Monomere für die Herstellung des Feststoffanteils des Polymerpolyols sind beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Acrylate und/oder Acrylamid. In einer bevorzugten Ausführungsform werden als olefinische Monomere Acrylnitril, Styrol, insbesondere Styrol und Acrylnitril im Verhältnis zwischen 1:1 bis 3:1 verwendet. Bevorzugt wird weiterhin zur Polymerisation ein Makromer zugegeben. Gegebenenfalls wird die Polymerisation ferner unter Einsatz eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Feststoffanteil Acrylnitril, Styrol und Makromer, wobei der Anteil an Acrylnitril 10 bis 50 Gew.-% und bevorzugt 25 bis 35 Gew.-%, der Anteil an Styrol 30 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 70 Gew.-% und der Anteil an Makromer 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffanteils des Polymerpolyols (c), beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Polymerpolyol (c) einen Feststoffanteil von 20 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 45, besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerpolyols, auf.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyolen (d) um Polyetherpolyole mit einer Funktionalität von 1,8-2,3, bevorzugt 1,9-2,1 insbesondere von 2. Besonders bevorzugt wird Poly-THF eingesetzt, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 1000 g/mol.

Neben den Komponenten a) bis d) können den erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanen noch die Komponenten e) bis g) zugesetzt werden. Diese Komponenten können entweder schon der Umsetzung von a) bis d) zugegeben oder erst dem resultierenden Polyurethan zugesetzt werden.

Als Komponente e) können Katalysatoren verwendet werden. Geeignete Katalysatoren beschleunigen die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Isocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Polyolkomponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d). Es handelt sich im allgemeinen hierbei um aus dem Stand der Technik bekannte und übliche Verbindungen, beispielsweise tertiäre Amine organischer Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndioctoat oder Zinndilaurat. Die Katalysatoren können einzeln oder in Kombination verwendet werden und werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des Gesamtgewichts der Komponenten (b), (c)

und gegebenenfalls (d), eingesetzt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Zinndioktoat als Katalysator.

5 Als Komponente f) können Stabilisatoren verwendet werden. Stabilisatoren sind Stoffe, die eine Wirkstoffgruppe enthalten, welche einen Kunststoff oder eine Kunststoffmischung gegen schädliche Umwelteinflüsse schützt. Beispiele für schädliche Umwelteinflüsse sind Wärmeoxidation, Schädigung durch UV-Strahlung, Schädigung durch Ozon, nitrose Gase, saure Gase und saure Niederschläge, Luftfeuchtigkeit. Aufgrund der Bedeutung für die Qualität eines Kunststoffes sind mittlerweile sehr viele Stabilisatoren kommerziell erhältlich und eine Übersicht ist gegeben in Plastics Additive Handbook, 5th Edition, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.98-S136.

15 Als Komponente f) werden insbesondere phenolische Antioxidantien verwendet. Beispiele für phenolische Antioxidantien sind gegeben in Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, S.98-107 und S116-S.121.

20 Bevorzugt sind solche phenolische Antioxidantien, deren Molekulargewicht größer als 700 g/mol sind. Ein Beispiel für ein bevorzugt verwendetes phenolisches Antioxidans ist Pentaerythrityl-tetrakis (3-(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)propionate) (Irganox[®] 1010). Die phenolischen Antioxidantien werden im allgemeinen in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt, 0,1 - 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 1,5 Gew.-%.

25 Wird das erfindungsgemäße TPU ultravioletter Strahlung ausgesetzt, so ist eine Stabilisierung enthaltend nur phenolische Stabilisatoren oft nicht ausreichend. Aus diesem Grund werden die erfindungsgemäßen TPUs, die UV-Licht ausgesetzt werden, bevorzugt zusätzlich mit einem UV-Absorber stabilisiert. UV-Absorber sind Moleküle, die energiereiches UV-Licht absorbieren und die Energie dissipieren. Gängige UV-Absorber, welche in der Technik Verwendung finden, gehören z.B. zur Gruppe der Zimtsäureester, der Diphenylcyanacrylate, der Formamidine, der Benzylidene-malonate, der Diarylbutadiene, Triazine sowie der Benzotriazole.. Beispiele für kommerzielle UV-Absorber finden sich in Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, Seite 116-122.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die UV-Absorber ein zahlenmittleres Molekulargewicht von größer als 300 g/mol, insbesondere größer als 390 g/mol, auf. Ferner sollten die bevorzugt verwendeten UV-Absorber ein Molekulargewicht von nicht größer als 5000 g/mol, besonders bevorzugt von nicht größer als 2000 g/mol aufweisen.

Besonders geeignet als UV-Absorber ist die Gruppe der Benzotriazole. Beispiele für besonders geeignete Benzotriazole sind Tinuvin® 213, Tinuvin® 328, Tinuvin® 571, sowie Tinuvin® 384. Üblicherweise werden die UV-Absorber in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse TPU zudosiert, bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 0,75 Gew.-%.

Oft ist eine oben beschriebene UV-Stabilisierung basierend auf einem Antioxidant und einem UV-Absorber noch nicht ausreichend, um eine gute Stabilität des erfindungsgemäßen TPU gegen den schädlichen Einfluss von UV-Strahlen zu gewährleisten. In diesem Falle kann zu der Komponenten f) bevorzugt zusätzlich zu dem Antioxidans und dem UV-Absorber, noch ein Hindered-Amine Light Stabilizer (HALS) zu dem erfindungsgemäßen TPU zugegeben werden. Die Aktivität der HALS-Verbindungen beruht auf ihrer Fähigkeit, Nitroxylradikale zu bilden, die in den Mechanismus der Oxidation von Polymeren eingreift. HALS gelten als hocheffiziente UV-Stabilisatoren für die meisten Polymere.

HALS-Verbindungen sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich. Beispiele für kommerziell erhältliche HALS-Stabilisatoren finden sich in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, Hanser Publishers, München, 2001, S. 123-136.

Als Hindered Amine Light Stabilizer werden bevorzugt Hindered Amine Light Stabilizer genommen bei denen das zahlenmittlere Molekulargewicht größer als 500 g/mol sind. Ferner sollte das Molekulargewicht der bevorzugten HALS-Verbindungen nicht größer als 10000 g/mol, besonders bevorzugt nicht größer als 5000 g/mol sein.

Besonders bevorzugte Hindered Amine Light Stabilizer sind bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) sebacat (Tinuvin® 765, Ciba Spezialitätenchemie AG) und , das Kondensationsprodukt aus 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid (Tinuvin® 622). Insbesondere bevorzugt ist das Kondensationsprodukt aus 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid (Tinuvin® 622), wenn der Titangehalt des Produktes < 150 ppm, bevorzugt < 50 ppm insbesondere bevorzugt < 10 ppm ist.

Als Komponente g) können weitere Additive verwendet werden, die dem erfindungsgemäßen TPU zugesetzt werden, um bestimmte Eigenschaften "maßzuschneidern". Hierzu gehören Verarbeitungshilfsmittel; Nukleierungsmittel, Weichmacher.

Bei der Entwicklung der Rezeptur für eine erfindungsgemäßes TPU geht man im allgemeinen wie folgt vor. Man nimmt eine fixe Menge Isocyanat a) (X_{iso} in g). Dadurch ist die stöchiometrische Menge an Isocyanat (N_{iso}) festgelegt

$$(N_{iso} = X_{iso} / M_{iso}) \quad \text{[Gleichung 1]}$$

5 M_{iso} = Molekulargewicht Isocyanat in g/ mol
 N_{iso} = Menge Isocyanat in Mol

Das Verhältnis von Polyolkomponenten (Polyol d)+Polymer-Polyol c)) zu Kettenverlängerer bestimmt die Härte des TPU. Zur Einstellung der Härte der TPU können der Kettenverlängerer b) und die Polyolkomponente in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse der Polyolkomponente zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (b) von 10: 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 4 : 1, wobei die Härte der TPU mit zunehmendem Gehalt an Kettenverlängerer ansteigt. Wieviel Kettenverlängerer benötigt wird, um eine bestimmte Shore-Härte zu erreichen, ist dem Fachmann hinlänglich bekannt, kann ansonsten aber durch wenige Experimente schnell ermittelt werden. Ist die Menge an benötigtem Kettenverlängerer (X_{kv} in g) ermittelt, so ergibt sich die stöchiometrische Menge an Kettenverlängerer aus:

$$N_{kv} = X_{kv} / M_{kv} \quad \text{[Gleichung 2]}$$

20 M_{kv} = Molmasse Kettenverlängerer in g/mol
 N_{kv} = Menge Kettenverlängerer in Mol

Die stöchiometrische Menge N_{PO} an Polyolkomponente folgt dann dementsprechend der Gleichung:

$$N_{PO} = N_{iso} - N_{kv} \quad \text{[Gleichung 3]}$$

25 N_{PO} setzt sich aus den beiden stöchiometrischen Mengen an Polymerpolyolkomponente c) (N_{POC}) und Polyolkomponente d) (N_{POD}) zusammen.

$$N_{PO} = N_{POC} + N_{POD} \quad \text{[Gleichung 4]}$$

Je nachdem, wie hoch jetzt der Feststoffanteil an Polymerteilchen im TPU sein soll, kann die stöchiometrische Menge von Polyolkomponente d) und Polymerpolyolkomponente c) variiert werden. Multiplikation von N_{POC} und N_{POD} mit den respektiven Molekulargewichten M_{POC} und M_{POD} ergibt dann die Menge des einzusetzenden Polyols d) bzw. Polymerpolyols c).

35 Da es sich bei einem Polymerpolyol de facto nicht um einen Reinstoff mit definierter Molmasse handelt, sondern um eine Gemisch zweier Polymerer, geht man zur Ermittlung der Molmasse M_{POD} der Einfachheit halber so vor, dass man die OH-Zahl des Polymerpolyol c) bestimmt und dann aus der OH-Zahl ein fiktives Molekulargewicht berechnet.

$$40 \quad M_{POD} = 56100 \cdot 2 / \text{OH-Zahl} \quad \text{[Gleichung 5]}$$

Die oben aufgeführten Rechnungen gelten strikt nur für TPU mit einer Kennzahl von 1000, d.h. das Verhältnis von Isocyanat zu Polyol ist 1. Soll mit einer Kennzahl ungleich 1000 gefahren werden, so wird die Menge Isocyanat X_{iso} mit Kennzahl/1000 multipliziert und so eine Menge Isocyanat (X'_{iso}) ermittelt. Diese Menge Isocyanat wird
5 dann für die Versuche verwendet. Üblicherweise wird bei der TPU Herstellung mit Kennzahlen zwischen 600 und 1200, bevorzugt 900-1100 gearbeitet.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei einer Kennzahl größer 1000 die mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen TPU deutlich besser sind als
10 bei Kennzahlen unter 1000. Daher wird besonders bevorzugt mit einer Kennzahl von 1005-1050, insbesondere 1005- 1025 gearbeitet.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischem Polyurethan durch Umsetzung von
15 a) Isocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten, mit
b) Kettenverlängerungsmitteln und
c) Polymerpolyolen, wobei zur Herstellung des Polymerpolyols ein difunktionelles Polyetherpolyol mit ausschließlich primären OH-Gruppen und einem Molekulargewicht von 500 bis 2000 als Trägerpolyol verwendet wird, und
20 d) gegebenenfalls ein Polyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000 g/mol und einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,1, insbesondere von 2.

Für bevorzugte Ausführungsformen der in dem erfindungsgemäßen Verfahren
25 verwendeten Komponenten gelten die vorstehend gemachten Ausführungen zum erfindungsgemäßen TPU.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen TPUs erfolgt bevorzugt kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach one-shot oder dem
30 Prepolymerverfahren. Alternativ kann das Verfahren auch diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess erfolgen.

Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b), (c), sowie gegebenenfalls (d), (e), (f) und/oder (g) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt,
35 z.B. bei Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.

Erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen TPU im Labor so geht man üblicherweise so vor, dass man die Polyolkomponente, d.h. das Polymerpolyol c) und gegebenenfalls das Polyol d) zusammen mit dem Kettenverlängerungsmittel b) in einem
40 Weißblecheimer auf ca. 85°C erwärmt. Ist die Temperatur erreicht, so werden gegebenenfalls Katalysatoren e), Additive f) und weitere Hilfsmittel g) zudosiert und homo-

genisiert. Danach erfolgt die Zugabe des Isocyanats a) unter Rühren. Durch die einsetzende Polyadditionsreaktion steigt die Temperatur im Reaktionsgefäßgefäß. Bei 110°C wird der Inhalt des Weißblechimers in eine flache Teflonschale gegossen, welche ca. 10 min bei ca. 125°C getempert wird. Abschließend wird die so hergestellte Schwarte 15 h bei 80°C gelagert. Nach Granulierung kann das so hergestellte erfindungsgemäße TPU durch übliche Verfahren weiterverarbeitet werden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt dass das erfindungsgemäße TPU kontakttransparent ist, wenn der Koeffizient K_b der Brechungsindices eines TPU's gleicher Basisrezeptur ohne Polymerteilchen und des molgewichteten Adduktes der Brechungsindices der Homopolymere des Polymerpolymers zwischen 0,99 und 1,01 liegt, bevorzugt zwischen 0,995 und 1,005.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung von erfindungsgemäßen kontakttransparenten TPU zur Herstellung von Folien und Fasern. Des weiteren findet es Verwendung für Automobilanwendungen im Innenraum, wie Polster und Bezugstoffe, Armaturentafeln oder Airbags, oder für Anwendungen im Automobil-Außenbereich bei Reifen, Stoßfängern oder Schutzleisten. Ferner findet es Verwendung für Kabelummantelungen, Gehäuse, Schuhsohlen, Dispersionen, Lacke oder Farben.

Bevorzugt findet das erfindungsgemäße TPU Verwendung als Folie, z.B. als Deckfolie für Ski, als Kabelmantel, als Spritzgusskörper, z.B. als Skischuh, und/oder als Sieb.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Ski, enthaltend die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane. Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein Skischuh, enthaltend die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane. Die Erfindung soll durch nachfolgende Beispiele veranschaulicht werden.

Beispiele

Herstellung des Polymerpolyols, das in den Beispielen 1 bis 9 verwendet wird:

Die Herstellung des Polymerpolyols erfolgte nach dem Semi batch – Saat – Verfahren.

a) Herstellung der Saat :

357,12 g eines Polyoxypropylenpolyoxyethylenglykols wurden als Carrierpolyol gemeinsam mit 23,81 g eines Makromers (propoxylierter Fumarsäurehalbester eines glyceringestarteten Polyoxypropylenpolyoxyethylenglykols) in einem 2-l-Autoklaven mit Rührwerk, innenliegenden Kühlschlangen und elektrischem Heizmantel gegeben und inertisiert. Anschließend erfolgte eine Druckerhöhung mit Hilfe von Stickstoff auf 1 bar Überdruck und Erwärmung auf die Synthesetemperatur von 125°C. Der restliche Teil der Reaktionsmischung, bestehend

aus weiterem Carrierpolyol, Initiator V 601 (Fa. Wako Chemicals GmbH), den Monomeren Acrylnitril/Styren im Verhältnis 1 : 2 und dem Reaktionsmoderator 1-Dodecanthiol, wurde in zwei Dosierbehältern vorgelegt. Die Synthese der Polymerpolyole erfolgte durch Überführen der Rohstoffe aus den Dosierbehältern mit konstanter Dosiergeschwindigkeit über einen statischen In-Line-Mischer in den Reaktor. Die Dosierdauer für das Monomer-Moderator-Gemisch (209,98 g Acrylnitril, 420,02 g Styren, 6,62 g 1-Dodecanthiol) betrug 150 Minuten, während das Polyol-Initiator-Gemisch (379,52 g Carrierpolyol über 165 Minuten in den Reaktor dosiert wurde. Nach weiteren 10 Minuten Nachreaktionszeit bei Reaktionstemperatur wurde das Roh-Polymerpolyol über das Bodenablaufventil in einen Glaskolben überführt. Anschließend wurde das Produkt bei einer Temperatur von 135°C unter Vakuum (< 0,1 mbar) von den nicht umgesetzten Monomeren und anderen flüchtigen Verbindungen befreit. Das Endprodukt wurde abschließend mit 500 ppm Irganox® 1135 (Fa. CIBA Spezialitätenchemie Lampertsheim GmbH) stabilisiert.

Die Saat hatte eine Viskosität von 5170 mPa·s bei einem Feststoffgehalt von 45,76 %

b) Herstellung des End-Polymerpolyol

Diese erfolgte nach dem gleichen Procedere wie die Saatherstellung. Neben 428,59 g Polytetrahydrofuran und 18,52 g Makromer wurden 132,57 g der Saat aus a) im Reaktor vorgelegt und auf 125°C erhitzt. Ein Gemisch aus 163,32 g Acrylnitril, 326,68 g Styren und 5,15 g 1-Dodecanthiol wurde innerhalb von 150 min dosiert, parallel dazu über 165 min ein Gemisch aus 455,46 g Polytetrahydrofuran und 2,28 g Initiator V 601. Nach Entfernung der nicht umgesetzten Monomeren und flüchtigen Verbindungen sowie der Stabilisierung mit 500 ppm Irganox 1135 wurde vom fertigen Polymerpolyol eine Viskosität von 3558 mPa·s bei einem Feststoffgehalt von 35,94 % ermittelt.

30 Beispiel 1

Beispiel 1 beschreibt die Herstellung eines TPU im Handgussverfahren. Das Polymerpolyol der Versuchsreihe hat eine OH-Zahl von 71,8 und einen Feststoffgehalt von 37 %.

35

Beispiel 1.1

TPU der Shorehärte 85 A ohne Polymerteilchen

In diesem Beispiel wird die Basisrezeptur der Versuchsserie beschrieben. Versuche gehören dann zu einer Basisrezeptur wenn die Edukte gleich sind und das Verhältnis von Isocyanat (z.B. 4,4'-MDI) zu Kettenverlängerer (z.B. 1,4 Butandiol) identisch ist.

40

- 921,27 g PTHF 1000 wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 8,08 g Irganox® 1010 und 8,08 g Irganox® 1098 sowie von 117,68 g Butandiol. Die Lösung wurde unter Rühren auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 572,27 g 4,4'-MDI zugegeben und gerührt, bis die
- 5 Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 1.2

- 10 TPU der Basisrezeptur aus Beispiel 1.1 mit 5 % Polymeranteil
- 739,01 g PTHF 1000 sowie 216,22 g Polymerpolyol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 8,08 g Irganox® 1010 und 8,08 g Irganox® 1098 sowie von 111,79 g Butandiol. Die Lösung wurde unter Rühren auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 543,64 g 4,4'-MDI
- 15 zugegeben und gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 1.3

- 20 TPU der Basisrezeptur aus Beispiel 1.1 mit 10 % Polymeranteil
- 556,74 g PTHF 1000 sowie 432,43 g Polymerpolyol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90 °C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 8,08 g Irganox® 1010, 8,08 g Irganox® 1098, 10 µl Zinndioctoatlösung (5%ig in Dioctyladipat) sowie von 105,91 g Butandiol. Die Lösung wurde unter Rühren auf 80°C erwärmt. An-
- 25 schließend wurden 515,02 g 4,4'-MDI zugegeben und gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 1.4

- 30 TPU der Basisrezeptur aus Beispiel 1.1 mit 15 % Polymeranteil
- 374,48 g PTHF 1000 sowie 648,65 g Polymerpolyol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 8,08 g Irganox® 1010, 8,08 g Irganox® 1098, 16 µl Zinndioctoatlösung (5%ig in Dioctyladipat) sowie von 100,02 g Butandiol. Die Lösung wurde unter Rühren auf 80°C erwärmt. An-
- 35 schließend wurden 486,39 g 4,4'-MDI zugegeben und gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 1.5

- 40 TPU der Basisrezeptur aus Beispiel 1.1 mit 20 % Polymeranteil
- 192,22 g PTHF 1000 sowie 864,86 g Polymerpolyol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 8,08 g

- Irganox[®] 1010, 8,08 g Irganox[®] 1098, 16 µl Zinndioctoatlösung (5%ig in Dioctyladipat) sowie von 94,13 g Butandiol. Die Lösung wurde unter Rühren auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 457,76 g 4,4'-MDI zugegeben und gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 1.6

- TPU der Basisrezeptur aus Beispiel 1.1 mit 25 % Polymeranteil
9,95 g PTHF 1000 sowie 1081,08 g Polymerpolyol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 8,08 g Irganox[®] 1010, 8,08 g Irganox[®] 1098, 16 µl Zinndioctoatlösung (5%ig in Dioctyladipat) sowie von 88,25 g Butandiol. Die Lösung wurde unter Rühren auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 429,13 g 4,4'-MDI zugegeben und gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Basisrezeptur 1	Beispiel 1.1	Beispiel 1.2	Beispiel 1.3	Beispiel 1.4	Beispiel 1.5	Beispiel 1.6
Dichte (g/cm ³)	1,119	1,117	1,115	1,113	1,110	1,109
Shore-Härte A	88	89	90	92	94	94
Shore-Härte D	41	45	47	51	55	56
Zugfestigkeit (Mpa)	46	55	54	48	42	47
Reißdehnung (%)	420	480	460	440	410	450
Weiterreißwiderstand (N/mm)	45	58	50	58	66	76
Abrieb (mm ³)	35	33	38	41	48	47

Tabelle 1

- Beispiel 2
Beispiel 2 beschreibt die Herstellung einer TPU- Folie

- Die in Beispiel 1 beschriebenen TPU wurden in einer Mühle mit einem 8 mm Sieb gemahlen. Die Granulate wurden auf einem BRABENDER Plasti Corder mit einer Breitschlitzdüse (100 mm) bei 220°C gefahren. Es wurde eine Folienstärke von 150 µm eingestellt.

- Je zwei 4 cm * 10 cm große Abschnitte der so präparierten Folien wurden übereinander gelegt und mit einem Gewicht von 1 kg bei 80°C 4 h gepresst. Dadurch kam es zu einem Anhaften der Folien. Anschließend wurden die so miteinander verbundenen Folien wieder mit einer Zugprüfmaschine (Fa. Zwick, Modell Z010) auseinandergezogen. Die dabei auftretenden Kräfte sind ein direktes Maß für die Tendenz der

Folien, zu blocken. Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, blocken die erfindungsgemäßen Folien weniger, als die entsprechende Folie ohne Polymerteilchen.

Probe	Polymeranteil (Feststoff)	Weiterreißfestigkeit
1.1	0%	4 N/cm
1.3	10 %	2,8 N/cm
1.5	20 %	2, 0 N/cm

5 Tabelle 2

Beispiel 3

10 Folien nach Beispiel 2 werden zum Quellen 1 Woche in den Weichmacher Benzoflex® XP 4030 (Velsicol, USA) getaucht. Anschließend wird die Gewichtszunahme gemessen. Die Gewichtszunahme ist ein direktes Maß dafür, wie verträglich der Weichmacher in dem TPU ist. Je größer die Aufnahme, desto verträglicher. Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, ist die Weichmacheraufnahme bei einem TPU enthaltend Polymerpolyol besser, als bei einem TPU der Basisrezeptur.

15

Folie	TPU	Polymeranteil (Feststoff)	Gewichtszunahme in % (absolut)
2.1	1.1	0 %	58
2.3	1.3	10 %	73
2.5	1.5	20 %	94

Tabelle 3

Beispiel 4

20

TPU aus Beispiel 1.5 wurde analog zu Beispiel 2 zu Folien der Stärke 200 µm verarbeitet. Zur Verbesserung der UV-Stabilität wird dabei einem Ansatz 2 % eines UV-Schutzkonzentrat (Konz.2877, Elastogran GmbH) zudosiert. Die Folien wurden nach ISO 4982-2 mit einer Schwarztafeltemperatur von 100°C 100 h belichtet.

25 Anschließend wurde der Yellowness Index (YI) in Reflexion bestimmt. Aus Tabelle 4 wird ersichtlich, dass das erfindungsgemäße TPU mit UV-Schutzkonzentraten geschützt werden kann.

Probe	Konz. 2877	YI nach 100 h
4.1	-	63
4.2	2 %	17

Tabelle 4

30

Beispiel 5

Beispiel 5 beschreibt die Herstellung eines TPU im Handgussverfahren. Es wurde mit der Kennzahl 1020 gearbeitet. Das Polymerpolyol der Versuchsreihe hat eine OH-Zahl
5 von 68,7 und einen Feststoffgehalt von 36,46 %.

Beispiel 5.1

TPU der Shorehärte 54 D ohne Polymerteilchen

10 In diesem Beispiel wird die Basisrezeptur der Versuchsserie beschrieben. Versuche gehören dann zu einer Basisrezeptur wenn die Edukte gleich sind und das Verhältnis von Isocyanat (z.B. 4,4'-MDI) zu Kettenverlängerer (z.B. 1,4 Butandiol) identisch ist.

15 535,84 g PTHF 1000 (OHZ 113,8) und 166,31 g Butandiol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 85°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 6,63 g Irganox® 1010 und 6,63 g Irganox® 1098. Anschließend wurden bei 80°C 609,81 g 4,4'-MDI zugegeben. Es wurde gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

20

Beispiel 5.2

TPU nach Basisrezeptur 5.1 mit 10% Polymeranteil

25 262,34 g PTHF 1000 (OHZ 113,8), 356,56 g Polymerpolyol sowie 148,23 g Butandiol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 6,62 g Irganox® 1010 und 6,62 g Irganox® 1098. Anschließend wurden bei 80°C 543,52 g 4,4'-MDI zugegeben. Es wurde gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst
30 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 5.3

TPU nach Basisrezeptur 5.1 mit 19% Polymeranteil

35 16,20 g PTHF 1000 (OHZ 113,8), 677,45 g Polymerpolyol sowie 131,96 g Butandiol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 6,62 g Irganox® 1010 und 6,62 g Irganox® 1098. Anschließend wurden bei 80°C 483,87 g 4,4'-MDI zugegeben. Es wurde gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst
40 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 6

- Beispiel 6 beschreibt die Herstellung eines TPU im Handgussverfahren. Es wurde mit
5 der Kennzahl 1020 gearbeitet. Das Polymerpolyol der Versuchsreihe hat eine OH-Zahl von 68,7 und einen Feststoffgehalt von 36,46 %.

Beispiel 6.1

- 10 In diesem Beispiel wird die Basisrezeptur der Versuchsserie beschrieben. Die Versuche gehören dann zu einer Basisrezeptur wenn die Edukte gleich sind und das Verhältnis von Isocyanat (z.B. 4,4'-MDI) und Kettenverlängerer (z.B. 1,4 Butandiol) identisch ist.
- 15 481,20 g PTHF 1000 (OHZ 113,8) und 184,45 g Butandiol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 85°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 6,63 g Irganox® 1010 und 6,63 g Irganox® 1098. Anschließend wurden bei 80°C 647,04 g 4,4'-MDI zugegeben. Es wurde gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C
- 20 auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 6.2

TPU nach Basisrezeptur 6.1 mit 7,5 % Polymeranteil

- 25 280,53 g PTHF 1000 (OHZ 113,8), 267,42 g Polymerpolyol (OHZ 68,7; Feststoffgehalt: 36,46 %) sowie 169,41 g Butandiol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 6,62 g Irganox® 1010 und 6,62 g Irganox® 1098. Anschließend wurden bei 80°C 594,29 g 4,4'-MDI zugegeben. Es wurde gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache
- 30 Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 6.3

TPU nach Basisrezeptur 6.1 mit 17 % Polymeranteil

- 35 26,35 g PTHF 1000 (OHZ 113,8), 606,14 g Polymerpolyol (OHZ 68,7; Feststoffgehalt: 36,46 %) sowie 150,37 g Butandiol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 6,62 g Irganox® 1010 und 6,62 g Irganox® 1098. Anschließend wurden bei 80°C 527,48 g 4,4'-MDI zugegeben.
- 40 Es wurde gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 7

- Beispiel 7 beschreibt Schlagzugversuche nach DIN EN ISO 179/2. Die Rohdaten wurden mit einem Tiefpass-Butteworthfilter 2. Ordnung mit Grenzfrequenz von 4 kHz gefiltert. Die Brucherkennung des Komplettbruchs erfolgte nach einem Kraftabfall auf 1 % des Maximums. Aus Tabelle 6 ist zu entnehmen, dass das erfindungsgemäße Polymerpolyol kälteflexibler ist als ein vergleichbares TPU ohne Polymerpolyolanteil.

Beispiel	Feststoffanteil In Gew.-%	Shorehärte	Bruchtemperatur °C
5.1	0	62	-25,0
5.2	10	65	-20,0
5.3	19	68	-18,5
6.1	0	68	-10,0
6.2	7,5	70	-10,0
6.3	17	72	-10,0

Tabelle 6
Beispiel 8

- Beispiel 8 beschreibt die Herstellung eines TPU im Handgussverfahren. Die Kennzahl wurde variiert. Das Polymerpolyol der Versuchsreihe hat eine OH-Zahl von 74,65 und einen Feststoffgehalt von 33,35 %. Der Feststoffanteil an Polymerteilchen im TPU beträgt 13 %.

Beispiel 8.1 Kennzahl 1000

- 24,29 g PTHF 1000 (OHZ 113,8), 584,71 g Polymerpolyol (OHZ 74,65; Feststoffgehalt: 33,35 %) sowie 208,50 g Butandiol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 7,58 g Irganox® 1010 und 7,58 g Irganox® 1098. Anschließend wurden bei 80°C 682,51 g 4,4'-MDI zugegeben. Es wurde gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

Beispiel 8.2 Kennzahl 1010

- 24,29 g PTHF 1000 (OHZ 113,8), 584,71 g Polymerpolyol (OHZ 74,65; Feststoffgehalt: 33,35 %) sowie 208,50 g Butandiol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 7,61 g Irganox® 1010 und 7,61 g Irganox® 1098. Anschließend wurden bei 80°C 689,33 g 4,4'-MDI zugegeben.

Es wurde gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

5 Beispiel 8.3 Kennzahl 1020

24,29 g PTHF 1000 (OHZ 113,8), 584,71 g Polymerpolyol (OHZ 74,65; Feststoffgehalt: 33,35 %) sowie 208,50 g Butandiol wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 90°C erwärmt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 7,65 g Irganox® 1010 und 10 7,65 g Irganox® 1098. Anschließend wurden bei 80°C 696,16 g 4,4'-MDI zugegeben. Es wurde gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 15 h bei 110°C im Heizschrank getempert.

15 Tabelle 7 zeigt, dass der Abrieb bei einer Kennzahl >1000 kleiner ist als bei Kennzahl 1000

Versuch	Kennzahl	Abrieb
8.1	1000	61
8.2	1010	55
8.3	1020	55

Tabelle 7

20

Beispiel 9

Das erfindungsgemäße TPU aus Beispiel 8.2 wurde zu einer 2 mm dicken Platte verspritzt. Die Platte ist kontakttransparent, d.h. eine Schrift der Schriftgröße 3 (letter type Arial) kann durch die Platte hindurch gelesen werden. Selbst bei 4 übereinander- 25 geschichteten Platten ist die Schrift lesbar.

Figur 1 zeigt einen Text der Schriftgröße 3, 4, und 6 (Letter Type Arial), der durch die TPU-Platte hindurch gescannt wurde (Hewlett Packard ScanJet ADF, true color mode). 30 Die Schrift kann durch die Platte hindurch lesbar gescannt werden.

Patentansprüche

1. Thermoplastisches Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung von
- 5 a) Isocyanaten mit
b) Kettenverlängerungsmitteln und
c) Polymerpolyolen, wobei zur Herstellung des Polymerpolyols ein difunktionelles Polyetherpolyol mit ausschließlich primären OH-Gruppen und einem Molekulargewicht von 500 bis 2000 als Trägerpolyol verwendet wird, und
- 10 d) gegebenenfalls Polyolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000 g/mol und einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3.
2. Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des Polymerpolyols (c) Polytetrahydrofuran als Trägerpolyol eingesetzt wird.
- 15 3. Polyurethan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerpolyol (c) neben dem Trägerpolyol einen Feststoffanteil umfasst, wobei der Feststoffanteil Acrylnitril, Styrol und Makromer enthält, wobei der Anteil an Acrylnitril 10 bis 50 Gew.-%, der Anteil an Styrol 30 bis 90 Gew.-% und der Anteil an Makromer 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffanteils des Polymerpolyols (c), beträgt.
- 20 4. Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerpolyol (c) einen Feststoffanteil von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerpolyols, aufweist.
- 25 5. Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerpolyol (c) in einer Menge von 30 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Polyurethans, eingesetzt wird.
- 30 6. Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Isocyanatkennzahl von 1005 bis 1025 durchgeführt wird.
- 35 7. Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es kontakttransparent ist.

8. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischem Polyurethan durch Umsetzung von
- 5 a) Isocyanaten mit
 b) Kettenverlängerungsmitteln und
 c) Polymerpolyolen, wobei zur Herstellung des Polymerpolyols ein difunktionelles Polyetherpolyol mit ausschließlich primären OH-Gruppen und einem Molekulargewicht von 500 bis 2000 als Trägerpolyol verwendet wird, und
 d) gegebenenfalls ein Polyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000 g/mol und einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3.
- 10
9. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Folien, Kabelmäntel oder Spritzgusskörper.
- 15
10. Ski, enthaltend thermoplastische Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

Figur 1

[illegible]

Die Erfindung betrifft bromsubstituierte Polyurethane, nachfolgend als PU bezeichnet, welche durch Veresterung von Polycaprolacton mit 2-Bromäthanol hergestellt werden. Die PU sind als Polymermischungen und Polymerpulver, wobei zur Herstellung die Polymermischungen und Polymerpulver mit auswaschbar gelösten Di-Gruppen und seien beispielsweise von 400 bis 2000 Mol. / kg PU, vorzuziehen.

Die Erfindung betrifft thermoplastische Polyurethane (nachfolgend als TPU bezeichnet), erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Kettenverlängerungsmitteln und Polymerpolyolen, wobei zur Herstellung des Polymerpolyols ein difunktionelles Polymerpolyol mit ausschließlich primären OH-Gruppen und einem Molekulargewicht von 500 bis 2000 als Trägerpolyol verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/013472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/63 C08G18/48 C08G18/66 C08G18/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 17 70 562 A1 (THE QUAKER OATS CO) 28 October 1971 (1971-10-28) page 1 - page 10 page 21 - page 22; example 4; table 4	1-9
A	DE 195 16 149 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG, 48165 MUENSTER, DE) 7 November 1996 (1996-11-07) column 1, line 3 - column 3, line 12 example A1 ----- -/--	1, 10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2005

Date of mailing of the international search report

30/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013472

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 27 08 267 A1 (UNIROYAL, INC; THE B.F. GOODRICH CO., 44318 AKRON, OHIO, US) 8 September 1977 (1977-09-08) cited in the application page 11, paragraph 3 - page 16, paragraph 2; examples A-C; table I page 21, paragraph 2 - page 23, paragraph 1 examples D-G; table III -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

CT/EP2004/013472

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1770562	A1	28-10-1971	BE 716369 A	04-11-1968
			FR 1571604 A	20-06-1969
			GB 1229870 A	28-04-1971
			LU 56265 A1	22-04-1969
			NL 6807784 A	17-12-1968
			US 3544487 A	01-12-1970
DE 19516149	A1	07-11-1996	AT 211161 T	15-01-2002
			AU 5763496 A	21-11-1996
			DE 59608505 D1	31-01-2002
			WO 9634925 A1	07-11-1996
			EP 0823932 A1	18-02-1998
			US 5989715 A	23-11-1999
DE 2708267	A1	08-09-1977	US 4049636 A	20-09-1977
			AR 216646 A1	15-01-1980
			AU 504503 B2	18-10-1979
			AU 2261377 A	31-08-1978
			BE 851785 A1	24-08-1977
			BR 7701154 A	18-10-1977
			CA 1080883 A1	01-07-1980
			DD 131563 A5	05-07-1978
			FR 2342310 A1	23-09-1977
			GB 1550098 A	08-08-1979
			JP 1014759 C	29-09-1980
			JP 52110799 A	17-09-1977
			JP 54014159 B	05-06-1979
			NL 7702092 A ,C	29-08-1977
			SE 7702120 A	26-08-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013472

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/63 C08G18/48 C08G18/66 C08G18/40

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 17 70 562 A1 (THE QUAKER OATS CO) 28. Oktober 1971 (1971-10-28) Seite 1 - Seite 10 Seite 21 - Seite 22; Beispiel 4; Tabelle 4	1-9
A	DE 195 16 149 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG, 48165 MUENSTER, DE) 7. November 1996 (1996-11-07) Spalte 1, Zeile 3 - Spalte 3, Zeile 12 Beispiel A1	1, 10
A	DE 27 08 267 A1 (UNIROYAL, INC; THE B.F. GOODRICH CO., 44318 AKRON, OHIO, US) 8. September 1977 (1977-09-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 11, Absatz 3 - Seite 16, Absatz 2; Beispiele A-C; Tabelle I Seite 21, Absatz 2 - Seite 23, Absatz 1 Beispiele D-G; Tabelle III	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

CT/EP2004/013472

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1770562	A1	28-10-1971	BE 716369 A 04-11-1968
			FR 1571604 A 20-06-1969
			GB 1229870 A 28-04-1971
			LU 56265 A1 22-04-1969
			NL 6807784 A 17-12-1968
			US 3544487 A 01-12-1970
DE 19516149	A1	07-11-1996	AT 211161 T 15-01-2002
			AU 5763496 A 21-11-1996
			DE 59608505 D1 31-01-2002
			WO 9634925 A1 07-11-1996
			EP 0823932 A1 18-02-1998
			US 5989715 A 23-11-1999
DE 2708267	A1	08-09-1977	US 4049636 A 20-09-1977
			AR 216646 A1 15-01-1980
			AU 504503 B2 18-10-1979
			AU 2261377 A 31-08-1978
			BE 851785 A1 24-08-1977
			BR 7701154 A 18-10-1977
			CA 1080883 A1 01-07-1980
			DD 131563 A5 05-07-1978
			FR 2342310 A1 23-09-1977
			GB 1550098 A 08-08-1979
			JP 1014759 C 29-09-1980
			JP 52110799 A 17-09-1977
			JP 54014159 B 05-06-1979
			NL 7702092 A , C 29-08-1977
			SE 7702120 A 26-08-1977